

Abstract of Japanese Patent Publication after Examination

Patent Publication No. 7-91367

Patent Publication Date: October 4, 1995

Patent Application No. 1-26517

Application Date: February 3, 1989

Patent KOKAI (Laid-Open) No. 1-240515

Laid-Open Date: September 26, 1989

Convention Priority:

Country : US

Priority date : February 4, 1988

Serial No. : 152,177

Inventor(s): Richard Michael Nergent, Jr

Applicant: B.B.G. Industries Incorporated

Title of Invention: Non-gelled polyamine-polyepoxide resin

(Names of individuals and corporations have been translated phonetically)

Claim 1: A non-gelled thermoplastic resin composition comprising a reaction product of (i) a polyamine having primary amino group up to about 2 per 1 molecule and essentially lacking oxyalkylene moiety and (ii) polyepoxide, wherein said reaction product is prepared from a reaction mixture containing said polyamine and said polyepoxide in molar ratio about 1.4/1 to about 0.83/1 and nitrogen in amino group of about at least 7 % by weight to total weight of said non-gelled thermoplastic resin composition is contained.

2001-64
①

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-91367

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)10月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
C O 8 G 59/50	N J A			
59/14	N H C			
C O 9 D 163/00	P J M			
	P J X			

請求項の数29(全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平1-26517	(71) 出願人	999999999 ビービーシー インダストリーズ, インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ペンシルベニア 15272 ピッツバーグ, ワン ビービーシー プレイス (番地なし)
(22) 出願日	平成1年(1989)2月3日	(72) 発明者	リチャード マイケル ナジェント, ジュニア アメリカ合衆国 ペンシルベニア 15101 アリソン パーク, エルシントン レーン 2949
(65) 公開番号	特開平1-240515	(74) 代理人	弁理士 山本 秀策
(43) 公開日	平成1年(1989)9月26日		審査官 富士 良宏
(31) 優先権主張番号	1 5 2, 1 7 7		
(32) 優先日	1988年2月4日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非ゲル化ポリアミン-ポリエポキシド樹脂

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) オキシアルキレン部分を本質的に欠きかつ一分子当たり約2つまでの第1アミノ基をもつポリアミンと、 (ii) ポリエポキシドと、の反応生成物を含む非ゲル化熱可塑性樹脂組成物であって、該反応生成物が該ポリアミンとポリエポキシドとを約1.4:1〜約0.83:1のモル比で含有する反応混合物から調製され、該非ゲル化熱可塑性樹脂組成物の全重量を基準として、少なくとも約7重量%のアミノ基中の窒素を含有する、非ゲル化熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 前記ポリアミンがエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンおよびテトラエチレンペンタミンからなる群から選択された脂肪族ポリアミンである請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】 理論上の分子量が約1,900以上である請求

2

項1に記載の樹脂組成物。

【請求項4】 前記ポリエポキシドが芳香族ジオールもしくは脂肪族ジオールのジグリシジルエーテルである請求項1または2に記載の樹脂組成物。

【請求項5】 前記ポリエポキシドがビスフェノールAのジグリシジルエーテルもしくはブタンジオールのジグリシジルエーテルである請求項2に記載の樹脂組成物。

10 【請求項6】 前記反応混合物におけるポリアミン対ポリエポキシドの前記比率が約1.2:1〜約1.1:1である請求項4に記載の樹脂組成物。

【請求項7】 前記ポリアミンがトリエチレントトラミンであり、そして前記ポリエポキシドがビスフェノールAのジグリシジルエーテルである請求項6に記載の樹脂組成物。

【請求項8】 前記ポリアミンがテトラエチレンペンタミ

ンであり、そして前記ポリエポキシドがビスフェノールAのジグリシジルエーテルである請求項6に記載の樹脂組成物。

【請求項9】前記反応生成物がさらにモノエポキシドと反応する請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項10】ポリアミンとポリエポキシドとを約1.4:1〜約0.83:1のモル比で含有する反応混合物から非ゲル化熱可塑性樹脂を調製する方法であって、該方法が以下の工程を包含する：

(a) ポリエポキシドをポリアミンの溶液にゆっくり添加することにより混合物を調製する工程、該ポリアミンはポリアミン溶液の総重量に対し約1〜約20重量%の固形分を含有し、かつオキシアルキレン部分を本質的に欠きかつ一分子当たり約2つまでの第1アミノ基を有する；そして上記添加はゲル化を避けるのに十分な添加速度でかつポリエポキシドとポリアミンとの反応を促進するのに十分な温度で行われ、そして

(b) 該非ゲル化樹脂を生成させるのに十分な温度で十分な時間該混合物を維持する工程。

【請求項11】前記ポリエポキシドが前記ポリアミン溶液に該ポリエポキシドの溶液として添加され、該ポリエポキシドの溶液はポリエポキシド溶液の総重量ベースで約1重量%〜約20重量%の固形分を含有する請求項10に記載の方法。

【請求項12】前記ポリアミン溶液およびポリエポキシド溶液の各々が各溶液の総重量ベースで約1重量%〜約14重量%の固形分を含有する請求項11に記載の方法。

【請求項13】請求項10、11または12に記載の方法により調製される非ゲル化熱可塑性樹脂組成物であって、該非ゲル化熱可塑性樹脂組成物の全重量を基準として、少なくとも約7重量%のアミノ基中の窒素を含有する、非ゲル化熱可塑性樹脂組成物。

【請求項14】ポリエステル、ポリカーボネートおよびポリオレフィンからなる群から選択されたガス透過性ポリマーの少くとも一層と、一分子当たり約2つまでの第1アミノ基をもつポリアミンとポリエポキシドとの反応生成物を含有する非ゲル化熱可塑性樹脂の少くとも一層とを有する容器であって、該反応生成物が該ポリアミンとポリエポキシドとを約2:1〜約0.83:1のモル比で含有する反応混合物から調製される、容器。

【請求項15】前記非ゲル化熱可塑性樹脂がオキシアルキレン部分を本質的に欠きかつ一分子当たり約2つまでの第1アミノ基をもつポリアミンとポリエポキシドとの反応生成物を含有し、該反応生成物が該ポリアミンとポリエポキシドとを約1.4:1〜約0.83:1のモル比で含有する反応混合物から調製される、請求項14に記載の容器。

【請求項16】前記ポリアミンがエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンおよびテトラエチレンペンタミンからなる群から選択された脂肪族ポリアミンである請求項15に記載の容器。

【請求項17】前記ポリエポキシドが芳香族ジエーテルのジグリシジルエーテルもしくは脂肪族ジエーテルのジグリシジルエーテルである請求項16に記載の容器。

【請求項18】前記ポリマーがポリオレフィンである請求項17に記載の容器。

【請求項19】前記ポリマーがポリプロピレンである請求項18に記載の容器。

【請求項20】前記非ゲル化熱可塑性樹脂の前記層がガス透過性ポリマーの層間にはさまれている請求項17に記載の容器。

【請求項21】前記非ゲル化熱可塑性樹脂がモノエポキシドとの反応により修飾されている請求項14に記載の容器。

【請求項22】ポリエステル、ポリカーボネートおよびポリオレフィンからなる群から選択されたガス透過性ポリマーの少くとも一層と、一分子当たり約2つまでの第1アミノ基をもつポリアミンとポリエポキシドとの反応生成物を含有する非ゲル化熱可塑性樹脂の少くとも一層とを有する多層包装材であって、該反応生成物が該ポリアミンとポリエポキシドとを約2:1〜約0.83:1のモル比で含有する反応混合物から調製される、多層包装材。

【請求項23】前記非ゲル化熱可塑性樹脂がオキシアルキレン部分を本質的に欠きかつ一分子当たり約2つまでの第1アミノ基をもつポリアミンとポリエポキシドとの反応生成物を含有し、該反応生成物が該ポリアミンとポリエポキシドとを約1.4:1〜約0.83:1のモル比で含有する反応混合物から調製される、請求項22に記載の多層包装材。

【請求項24】前記ポリアミンがエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンおよびテトラエチレンペンタミンからなる群から選択された脂肪族ポリアミンである請求項23に記載の多層包装材。

【請求項25】前記ポリエポキシドが芳香族ジエーテルのジグリシジルエーテルもしくは脂肪族ジエーテルのジグリシジルエーテルである請求項24に記載の多層包装材。

【請求項26】前記ポリマーがポリオレフィンである請求項25に記載の多層包装材。

【請求項27】前記ポリマーがポリプロピレンである請求項26に記載の多層包装材。

【請求項28】前記非ゲル化熱可塑性樹脂の前記層がガス透過性ポリマーの層間にはさまれている請求項25に記載の多層包装材。

【請求項29】前記非ゲル化熱可塑性樹脂がモノエポキシドとの反応により修飾されている請求項22に記載の多層包装材。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明はポリアミンとポリエポキシドとの非ゲル化反応生成物である新規な熱可塑性樹脂、および非ゲル化熱可塑性ポリアミン-ポリエポキシド樹脂の層を含む容器お

よび包装材料に関する。

(従来の技術)

種々の非ゲル化エポキシアミン反応生成物が知られている。例えば、米国特許2,651,589には1より大きな1,2-エポキシ等量含有するグリシジルエーテルと硬化剤(例えば、エチレンジアミンもしくはジエチレントリアミンなどのポリアミン)との前駆反応生成物が記述されている。しかし、この特許の実施例6は、その反応が各エポキシ等量存在するほんの1/2モルのポリアミン硬化剤を含むときゲル化が困難であることが当該分野ではよく知られていることを示している。ゲル化を避けるために、そのような前駆反応生成物は、好ましくは、エポキシ等量当り1モルの硬化剤例えばポリアミン、必要に応じてエポキシ等量当り0.9モルという少量の硬化剤を含有する。同様な態様で、非ゲル化ポリアミン-ポリエポキシド反応生成物の生成において当該分野での標準手順は、過剰のポリアミン、すなわちエポキシド等量当り少くとも2モルのポリアミン、を利用しそしてその反応完了後に過剰のアミンを除くものである(米国特許2,909,448; 3,129,133および4,116,900を参照)。

いくつかの非ゲル化ポリアミン-ポリエポキシド反応生成物がカチオン電着の領域において利用されている。そのような生成物は、上記のような非ゲル化ポリアミン-ポリエポキシド反応生成物を含有しており、さらにモノエポキシドもしくはモノカルボン酸とそして水溶性酸で中和された全もしくは部分的アミノ基と反応する(米国特許4,116,900)。他の非ゲル化ポリアミン-ポリエポキシド反応生成物はポリアミンとしてポリオキシアルキレン-ポリアミンを利用する(米国特許3,963,663および4,423,166参照)。

この先行技術とは対照的に、本発明の非ゲル化熱可塑性樹脂は、本質的にオキシアルキレン部分を欠き、かつ以前にすでにゲル化生成物を得ると考えられているポリエポキシドに対するポリアミンの等量比をもつ混合物から生成される。

(発明の要約)

本発明は、(i) オキシアルキレン部分を本質的に欠きかつ一分子当り約2つまでの第1アミノ基(primary amino nitrogen groups)をもつポリアミンと、(ii) ポリエポキシドと、の反応生成物を含有する非ゲル化熱可塑性樹脂であって、該ポリアミンとポリエポキシドとが約1.4:1~約0.83:1モルの比で反応混合物中に存在する非ゲル化熱可塑性樹脂を提供する。この発明の非ゲル化熱可塑性樹脂はさらに少くとも約5重量%のアミノ基窒素(amine nitrogen)、好ましくは少くとも約7重量%のアミノ基窒素、さらに好ましくは少くとも約9重量%のアミノ基窒素を含む点で特徴がある。そのような樹脂は、例えば、高バリアー特性(例えばガスバリアー特性)をもった熱可塑性フィルム形成用の溶液被覆組成物において、使用されうる。

この発明はさらにポリアミンとポリエポキシドとを約1.4:1~約0.83:1のモル比で含有する反応混合物から非ゲル化熱可塑性樹脂を調製する方法を提供する。この方法は以下の工程を包含する:

(a) ポリエポキシドをポリアミンの希釈溶液にゆっくり添加することにより混合物を調製する工程、該ポリアミンはポリアミン溶液の総重量に対し約1~約20重量%の固形分を含有し、かつオキシアルキレン部分を実質的に欠きかつ一分子当り約2つまでの第1アミノ基を有する;そして上記添加はゲル化を避けるのに十分な添加速度でかつポリエポキシドとポリアミンとの反応を促進するのに十分な温度で行われ、そして(b) 該非ゲル化樹脂を生成させるのに十分な温度で十分な時間該混合物を維持する工程である。

この発明によれば、さらに、ガス透過性ポリマーの少くとも一層および非ゲル化熱可塑性樹脂の少くとも一層とを有する包装材および容器が開示され、そのような非ゲル化熱可塑性樹脂はそのガス透過性ポリマーよりも低いガス透過性を有する。非ゲル化熱可塑性樹脂の層は、

- 20 (i) 1分子当り約2つまでの第1アミノ基をもつポリアミンと(ii) ポリエポキシドとの反応生成物であり、このポリアミンとポリエポキシドとはポリエポキシドのモル数に対するポリアミンのモル数が約2:1~約0.83:1の比率で反応混合物の形で存在する。好ましい態様においては、この非ゲル化熱可塑性樹脂は、(i) オキシアルキレン部分を実質的に欠きかつ1分子当り約2つまでの第1アミノ基をもつポリアミンと(ii) ポリエポキシドとの反応生成物であり、このポリアミンとポリエポキシドとはポリエポキシドのモル数に対するポリアミンのモル数に対し約1.4:1~約0.83:1の比率で反応混合物と

いう形で存在する。

以下にこの発明を詳述する。

この発明の新規組成物はポリアミンをポリエポキシドと反応させて非ゲル化樹脂を得るべく調製される。"非ゲル化"は、ポリアミンとポリエポキシドとの反応生成物が可溶性もしくは分散性の生成物であるということを意味する。そのような可溶性もしくは分散性反応生成物は本発明の処理条件下で流動体である。一般に、これら反応生成物は、本質的に非常に高分子量をもつゲル化反応生成物とは対照的に比較的低分子量である。

本発明の非ゲル化樹脂の調製に有用なポリエポキシドは平均が1より大きい、好ましくは少くとも約1.4そして最も好ましくはは約2.0の1,2-エポキシ官能基をもつ。このポリエポキシドは飽和もしくは不飽和脂肪族、脂環式芳香族、もしくは複素環式であり得、かつ水酸基等のような非干渉置換基が必要に応じて置換され得る。平均2を超えるエポキシ官能基をもつポリエポキシドが用いられうるが、2.0以上の大きなエポキシ官能基はポリアミンとの反応によりゲル化するという問題のゆえに好ましくない。

用いられる特有のポリエポキシドには、芳香族ポリオール、ポリグリシジルエーテル、例えばポリフェノールがある。そのようなポリエポキシドは例えば芳香族ポリオールをアルカリの存在下でエピクロヒドリンもしくはジクロヒドリンとエーテル化することにより調製され得る。芳香族ポリオールには、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-プロパン(一般にビスフェノールAとして知られている)；ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-エタン；ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン；ビス(4-ヒドロキシシタリル-2,2-プロパン)；ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン；4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン；1,5-ジヒドロキシナフタレンおよびその類似物がある。

他の有用なポリエポキシドには、多価脂肪族アルコールが含まれ、それには例えば1,2-エタジオール；1,2-プロパジオール；1,3-プロパジオール；1,4-ブタジオール；1,5-ペンタジオール；ジエチレングリコール；トリエチレングリコール；ポリエチレングリコール；ポリプロピレングリコールおよびその類似物がある。同様に、多価脂肪族アルコールは2,2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンおよびその類似物のような水素化ポリフェノールでもよい。1,4-ブタジオールのポリグリシジルエーテルはこれら多価アルコールのうちから好ましく用いられる。種々のポリエポキシドの混合、例えば、芳香族ポリオールと脂肪族ポリオールとのポリエポキシドの混合も使用され得る。これらポリエポキシドは通常約86以上、好ましくは約200〜約700、より好ましくは約200〜約400の分子量を持ち、そして約43以上、好ましくは約100〜約350より好ましくは約100〜約200のエポキシ等量をもつ。より低分子量域のポリエポキシドが好ましい。その理由は、ポリアミンとポリエポキシドとの望ましい反応生成物は少なくとも約5重量%の氨基基窒素を含有する点で特徴を有するが、それらは好ましくは少なくとも約7重量%の氨基基窒素を、より好ましくは少なくとも約9重量%の氨基基窒素を含有するからである。

非ゲル化樹脂の調製に用いられるポリアミンは1分子当たり約2までの第1氨基基を有する。そのようなポリアミンはさらに第2氨基基もしくは第3氨基基を有する。通常は第2氨基基を有する。これらポリアミンはさらにその分子内にオキシアルキレン部分のいくつかを本質的に欠くという点に特徴がある。適当なポリアミンには脂肪族ポリアミン、例えば式 $R' - N - R$ ($NH - R$)_n - $NH - R'$ のポリアルキレン-ポリアミンがある。ここでRはCが2〜6のアルキレン基、好ましくはCが2〜4のアルキレン基であり、それには例えばエチレン、イソプロピレンおよびその類似物がある。R' は水素、低級アルキル基(例えば、メチル、エチルなど)、もしくはヒドロキシアルキル基である。ここで、この

アルキル基は1〜4の炭素原子を有し、nは0〜約10、好ましくは約1〜約5である。ただし、このポリアミンは少なくとも3つの第1もしくは第2氨基基の水素を有する。適切な脂肪族ポリアミンには、エチレンジアミン(EDA)；ジエチレントリアミン(DETA)；トリエチレントトラミン(TETA)；テトラエチレンペンタミン(TEPA)；N-(2-アミノエチル)-1,3-プロパンジアミン；N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン；N,N'-ビス(3-アミノプロピル)-1,3-プロパンジアミン；N,N'-ビス(2-アミノエチル)-1,3-プロパンジアミン；3,3'-イミノビスプロピルアミン；3,3'-ジアミノ-N-メチル-ジプロピルアミン；1,2-ジアミノプロパン；1,3-ジアミノプロパン；N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン；N-ヒドロキシエチルジエチレントリアミンなどがあり、そして1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン；1,3-シクロヘキサン-ビス(メチルアミン)；および4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などのポリアミンがある。他の適切なポリアミンはパラ-ジアミノベンゼン；4,4'-ジアミノフェニル-アニリンなどのような芳香族ポリアミンを包含し得る。これら適切なポリアミンの混合物も使用されうる。より多くの氨基基をもつポリアルキレン-ポリアミンはより大きな氨基基をこれら反応生成物に供給する傾向にあり好ましく用いられる。そのようなポリアルキレン-ポリアミンのアルキレン部分は例えばエチレン、プロピレンなどであり得るが、それは好ましくはエチレン基である。何故なら、より大きなアルキレン基は反応生成物の氨基基の重量パーセントを低減させるからである。好ましくは、ポリアミンはEDA, DETA, TETAもしくはTEPA、より好ましくは, DETA, TETAもしくはTEPA、そして最も好ましくはTEPAである。

モノエポキシド、これには例えば、C₆が16のアルフォオレフィン エポキシド；2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、クレシルグリシジルエーテル；フェニルグリシジルエーテル(1,2-エポキシ-3-フェノキシプロパン)；プロピレンオキサライド；エチレンオキサライド；グリシドール(2,3-エポキシ-1-プロパツール)などがある。はまた非ゲル化熱可塑性樹脂を生成するのに包含されうる。モノエポキシドはポリエポキシドとポリアミンと共に混合され非ゲル化樹脂を生成するか、もしくはモノエポキシドは、続いて、ポリアミンとポリエポキシドとの反応の後さらに反応に供され得る。これらモノエポキシドは反応性希釈剤として機能しかつ結果的に得られる非ゲル化熱可塑性樹脂においてアミン等量を低減させる。

この発明の非ゲル化樹脂を調製するのに、反応混合物中のポリアミンとポリエポキシドとのモル比は一般に約1.4:1〜約0.83:1の範囲内、好ましくは約1.25:1〜約1.05:1の範囲内、より好ましくは約1.2:1〜約1.1:1の範囲内

にある。この発明の好ましい反応は、1モル当り約2つの第1アミノ基等量（第1アミノ基当り1等量）をもつポリアミンと最も好ましくは1モル当り平均2エポキシ等量をもつポリエポキシドとの反応を含む。つまり、この反応はジアミンとジエポキシドとの間の反応である。

本発明によれば、非ゲル化熱可塑性樹脂は反応物の濃度および反応期間中の温度を注意深く制御することにより調製される。この発明の反応生成物を調製するのに、ポリエポキシドはポリアミンの溶液に添加される。好ましくは、このポリエポキシドはポリエポキシドのエポキシ基とポリアミンのアミノ基素との反応を促進させるのに十分な温度でポリアミンにゆっくり添加される。この添加はポリアミン溶液中のポリエポキシド濃度増加を避けるのに十分な速度で行われる。したがって、反応物の温度は、ポリエポキシドがポリエポキシド濃度の増加をさらに避けるべく添加されるにつれて反応がただちに進むよう一般に制御される。ポリアミンとポリエポキシドの両者は最初適切な溶媒に溶かされ得る。必要に応じてポリアミンは最初に適当な溶媒に溶かされそしてポリエポキシドが純粋物として加えられる。

ポリアミンおよびポリエポキシド溶液から非ゲル化樹脂を調製するのに、ポリエポキシドとポリアミンとの各溶液の重量ベースの濃度は、ポリアミン対ポリエポキシドの比が約1.4から約0.83:1に減少するにつれて減少されねばならないことが一般に知られている。例えば、ポリアミン対ポリエポキシドの比が約1.4:1である反応混合物からポリアミン-ポリエポキシド反応生成物を調製するとき、反応物がゲル化を避けるためにそれぞれ一般的に約20重量%を下まわる濃度、好ましくは約14重量%下まわる濃度にある。他方、ポリアミン対ポリエポキシドの比が約1.05:1の反応混合物からポリアミン-ポリエポキシド反応生成物を調製するときには、反応物はそれぞれ一般に約5重量%以下の濃度にある。純粋のポリエポキシドとポリアミン溶液とから非ゲル化樹脂を調製するとき、このポリアミン溶液は一般にそのような反応が、両反応物が溶液の形であるときに進む濃度の約半分の濃度にある。例えば、約1.4:1の比では、ポリアミン溶液はポリエポキシドが純粋な形で添加されるとき一般に約10重量%より小さい、好ましくは約7重量%より小さい濃度にある。

反応が進む温度もまた非ゲル化生成物を得るのに重要である。一般に、反応期間中の温度は約40°C〜約140°C、好ましくは約60°C〜約120°C、より好ましくは約70°C〜約110°Cの範囲にある。

反応が行われる適切な溶媒には、酵素含有溶媒（例えば、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール）、グリコールエーテル（例えば、2-メトキシエタノール;2-エトキシエタノール;2-プロポキシエタノール;2-ブトキシエタノール;1-メトキシ-2-プロパノール;1-エトキシ-2-プロパノール;1-ブトキシ-

2-プロパノールなど）、およびハロゲン化溶媒（例えば、メチレンクロライド;1,1,1-トリクロロエタンなど）のような塩素化溶媒がある。そのような溶媒の混合物もまた用いられる。グリコールエーテルは好ましい溶媒であり、特に2-ブトキシエタノールおよび1-メトキシ-2-プロパノールが好ましい。この溶媒はまた水であってもよく、反応はポリエポキシド反応物の選択に依存して水性媒体にて行われる。例えば、ポリグリシジルエーテルが1,4-ブタンジオールのような多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテルである場合には、ポリアミンとの反応は水溶媒にて行われる。

本発明の非ゲル化樹脂は、エポキシ官能基（つまり、10,000を越えるエポキシ等量）を実質的にもたない点およびアミノ官能基、主として第1と第2のアミノ官能基、を有するがまた低レベルの第3アミノ官能基を有する点に特徴がある。これら非ゲル化樹脂はさらに熱可塑性樹脂として特徴づけられている。“熱可塑性”とは、加熱により軟化するが室温まで冷却すると元の状態に実質的にもどるポリマーを意味する。“実質的にもどる”とは、そのような熱可塑性樹脂は加熱されるとわずかに枝分れもしくは架橋を受けるが、その樹脂は本質的に非硬化のままでありそれゆえ再溶融され得る、ということの意味する。これら非ゲル化樹脂は、さらに、少くとも約5重量%のアミノ基（amino nitrogen）好ましくは少くとも約7重量%のアミノ基、より好ましくは少くとも約9重量%のアミノ基を有する点で特徴がある。

これら非ゲル化熱可塑性樹脂が低温度でかつ適切な温度での反応により調製されてのち、得られた生成物は希釈溶液の形で存在する。その後、溶媒は所望量が除去される。例えば、溶媒は除かれて塗料組成物として使用しやすいうように（溶液中の重量%が）高濃度で非ゲル化熱可塑性樹脂の溶液を得る。好ましくは、この溶媒は溶媒除去に必要な濃度を極小にするべく真空中で除去される。そのような真空中での除去により、アミノ官能性樹脂から加熱により生じ得る色彩強度を極小にすることができ。このような高重量パーセント溶液は、もしポリエポキシドとポリアミンの反応物がそのような濃度で最初に反応していたならば起ったであろうゲル化を受けない。必要に応じて、この溶液はすべて除去され固形の非ゲル化熱可塑性樹脂を得ることができる。自然には、溶媒が除かれるにつれて非ゲル化熱可塑性樹脂の溶液は粘度を増す。

この発明の非ゲル化熱可塑性樹脂は、第1および/もしくは第2アミノ官能基を含む高レベルのアミノ官能基をもつ。したがって、そのような樹脂はそのようなアミノ官能基（例えば、エポキシド、アクリレート、アンヒドライド、オキサレート、イソシアネートなど）と反応可能な物質と反応し得る。例えば、この発明の非ゲル化熱可塑性樹脂はさらにポリエポキシドもしくはポリオキサレートと反応して、これと同日出願のNuqentらによる名

称“バリアー塗料”の出願に記載された、熱硬化性物質を生成することができる。

この発明によれば、さらに1分子当たり約2つまでの第1アミノ基をもつポリアミンとポリエポキシドとの反応生成物である非ゲル化熱可塑性樹脂が熱可塑性バリアー塗料組成物として利用され得ることがわかった。そのような非ゲル化熱可塑性樹脂のフィルムもしくは層は優れたガスバリアー性；つまり酸素および二酸化炭素に対し低透過性、を有し、それゆえより大きなガス不透過性が望まれる基板上に用いられ得る。例えば、多くの包装用フィルム材および袋（これらは例えばポリエチレンもしくはポリプロピレンなどのポリオレフィン、もしくはポリカーボネートから作られる）はこまごまと高いガス透過性を有する。これは包装もしくは容器としての貯蔵寿命の問題を生じる。なぜなら、例えば二酸化炭素は大衆向け容器から透過し逸散しもしくは酸素が食料用容器内に浸透しその内容物を劣化させるからである。

適切な非ゲル化熱可塑性樹脂はポリアミンとポリエポキシドとをポリエポキシドのモル数に対するポリアミンのモル数について約2:1〜約0.83:1の比で含有する反応混合物から生成され得る。好ましくは、これら非ゲル化熱可塑性樹脂はオキシアルキレン部分を本質的に欠きかつポリエポキシドのモル数に対するポリアミンのモル数について約1.4:1〜約0.83:1のポリアミン対ポリエポキシドの比を有する反応混合物から得られる。本発明の多層包装材は少くとも一層のガス透過性重合物質と、少くとも約5%アミノ基好ましくは少くとも約7%アミノ基そしてより好ましくは少くとも約9%アミノ基をもつ点で特徴のある少くとも一層の非ゲル化熱可塑性バリアー物質とを有する。“ガス透過性”とは、そのような重合物質が非ゲル化熱可塑性樹脂のガス透過性よりもっと大きなガス透過性を有するということを意味する。

そのような熱硬化性樹脂塗料組成物は、好ましくは有機もしくは水性媒体中で非ゲル化熱可塑性樹脂の溶液の形で、適当な基板上に適用され乾燥されてフィルムを形成する。非ゲル化熱可塑性樹脂の合成において有用であると先に述べられた溶媒はこの塗料組成物において有機溶媒として用いられ得る。これら非ゲル化熱可塑性樹脂は、これらアミノ基を酸で部分的に中和することにより、望みに応じて、水性媒体中に分散され得る。適切な酸は酢酸、乳酸、酢酸のような有機酸、もしくは塩酸又はリン酸のような無機酸を含む。有機酸の使用が好ましい。中和の程度はその特定の反応生成物に依存するが一般には水性媒体中に樹脂を溶解させそして分散させるのに十分な量が中和される。通常、水に本来溶解しない反応生成物は理論的中和の総量の約25%の程度にまで中和される。水性媒体での反応により生成されるこれら非ゲル化熱可塑性樹脂は明らかに酸で中和される必要がない。

多層包装材の調製において、ガス透過性重合物質は噴霧

することにより非ゲル化熱可塑性樹脂塗料組成物の層で被覆され、そしてその塗料組成物は熱可塑性塗料のフィルムを残すのに十分な温度で十分な時間加熱することにより乾燥される。つまり溶媒が除かれる。乾燥温度は、一般に、ガス透過性重合物質がひずみのような好ましくない効果をうけない温度より下、例えば160°F〜230°Fの温度である。そのような乾燥は約1分〜約60分を要する。必要に応じて、そのフィルムは約70°Fもの低温で7日間にわたって乾燥されてもよい。

一つの実施態様では、バリアー層はガス透過性重合物質の一層上に適用されそして部分的に乾燥して大部分の溶媒を除去する。その後、ガス透過性重合物質の第2層がそのバリアー層上に適用され積層体を形成する。その積層体は層間が接着するのに十分な温度と時間と圧力のもとで加圧される。例えば、そのような積層体は室温から約400°Fまでの温度にて平方インチ (psi) 当たり約5〜約200ポンドもしくはそれ以上の圧力で加圧され得る。ただし、その温度は好ましくはガス透過性重合物質に逆に作用しないことである。

好ましい実施態様では、ポリプロピレンはガス透過性重合物質である。ポリオレフィン、つまりポリプロピレン、は好ましくは表面張力を増すべく例えば炎処理、コロナ処理などにより処理される。これらの処理はすべて当業者に周知である。かかる処理はPinnerらのPlastics: Surface and Finish, Butterworth & Co., Ltd. (1971) チャプター3のプラスチックフィルムおよび容器の表面処理に詳述されている。表面処理についてのこの記述をここでは引用しておく。そのような処理はガスバリアー層のポリオレフィン物質への接着をよりよく促進させる。

上記包装材は従来のプラスチック加工技術により容器に形成され得る。例えば、シート、フィルム、および他の構造物が周知の積層もしくは押し出し技術により形成され得る。多層包装材から作られたフィルムもしくはシート材はラップ、バッグその他のような物品に形成される。成形容器は包装材をブロー成形することによりもしくは当該分野で周知の他のそのような成形技術により上記包装材から作られ得られる。本発明のこれら容器および多層包装材は理想的には食物、飲料、医薬品およびその他の物質に適している。この発明の包装材および容器の主たる利点はガス透過性重合物質に比較して低ガス透過性である。

本発明の多層包装材および容器はこの発明の各ガス透過性重合物質とバリアー物質との間に接着剤結合層、その他の使用を必要としない。

少くとも一層の非ゲル化熱可塑性樹脂をもつ包装材および容器において、そのような一層もしくは複数層は当該包装材もしくは容器の内層、中間層もしくは外層として配置され得る。例えば、非ゲル化熱可塑性樹脂層は容器の内容物と接する内側層もしくは外気に隣接する外側層

であり得る。好ましくは、非ゲル化熱可塑性樹脂層（一層もしくは複層）はガス透過性ポリマーの層間にはさまれる。例えば、積層の形になる。この非ゲル化熱可塑性樹脂はまたポリエステル、例えばポリ（エチレンテレフタレート）；ポリアクリロニトリル；およびポリスチレン、のようなガス透過性重合物質から形成された基体上にも用いられる。

非ゲル化熱可塑性樹脂の塗料組成物に含量を加えると、さらに、熱可塑性バリアー物質のガス透過性が低減する。有用な顔料には、二酸化チタン、マイカ、シリカ顔料、タルクおよびアルミニウムもしくはガラス粒子例えばフレークがある。マイカ、アルミニウムフレーク、およびガラスフレークがそのような物質の平板様構造のゆえに好ましい。そのような平板様物質はガスがバリアー層を通る通路のわん曲度を増大させる。一般に、顔料が塗料組成物中に含まれるとき、顔料とバインダーとの重量比が約1:1、好ましくは約0.3:1、より好ましくは約0.05:1であり、そのバインダー重量は塗料組成物における非ゲル化熱可塑性樹脂の総重量である。

本発明は次の実施例においてより詳細に述べられるがこれら実施例はほんの例示にすぎない。なぜなら、多くの変更および変形が当業者には明らかであるからである。実施例1～14はこの発明の種々の非ゲル化熱可塑性樹脂を示している。実施例15はガス透過性ポリマーフィルムおよびガス透過性ポリマーフィルムと非ゲル化熱可塑性樹脂との積層体への非ゲル化熱可塑性樹脂の塗装を示している。

試験方法

プラスチックフィルムおよび積層体を通る酸素ガスの移動速度は、Modern Control, Inc.（ミネアポリス、ミネソタ州）から入手されたMOCON# OX-TRANフィルム透過試験システムを用いたASTM D3985-81にしたがって測定された。

実施例1

非ゲル化熱可塑性樹脂（非ゲル化エポキシ-アミン付加物）が次の手順で調製された。反応容器に1モル（146g）のトリエチレンテトラミン（TETA）とダウ・ケミカルコーポレーションからDO-WANOL PMとして入手可能な897gの1-メトキシ-2-プロパノール（総添加量の14重量%がTETA）を添加した。この混合物を窒素雰囲気中で100°Cに加熱した。シェル・ケミカルコーポレーションからEPON828エポキシとして入手可能なビスフェノールA（分子量376.47）のジグリシジルエーテル0.85モル（320g）と1-メトキシ-2-プロパノール1963gとの混合物を次いで徐々に1時間にわたって添加した。この反応混合物を100°Cに2時間保持し、次いで110°Cに加熱して溶媒を除いた。得られた生成物は約3,200の理論上の分子量、110°Cで1時間測定すると固形分が39.9%、理論上のアミノ基窒素含量が11.95重量%および理論上のアミノ基水素等量が約109であった。

実施例2

溶媒がユニオン・カーバイドコーポレーションからBUTYL CELLOSOLVE#として入手可能な2-バインドキシエタノールであったことを除いて実施例1と同様に行った。未洗浄生成物は固形分が15.1%であった。

実施例3

非ゲル化エポキシ-アミン付加物は次のように調製された。反応容器にTETA1モル（146g）と1-メトキシ-2-プロパノール584gとを入れ、その混合物を窒素雰囲気中で100°Cに加熱した。チバガイギーコーポレーションからARALDITE RD-2エポキシとして入手可能なブタンジオール1,4-ジグリシジルエーテル0.85モル（172g）と1-メトキシ-2-プロパノール687gとの混合物を1時間にわたって徐々に加えた。この反応混合物を100°Cで2時間維持し、次いで110°Cに加熱して溶媒を除いた。得られた生成物は理論上の分子量が約2200、110°Cで1時間測定したとき固形分が29.2%、理論上のアミノ基窒素含量が17.45重量%、そして理論上のアミノ基水素等量が約75であった。

実施例4

溶媒が2-ブトキシエタノールであること以外は実施例3を繰り返した。未洗浄生成物は固形分が18.68%であった。

実施例5

非ゲル化エポキシ-アミン付加物を次のように調製した。反応容器にジエチレントリアミン（DETA）1.2モル（123.6g）と1-メトキシ-2-プロパノール700gとを入れた。その混合物を窒素雰囲気中で100°Cに加熱した。EPON828エポキシ1.02モル（384g）と1-メトキシ-2-プロパノール2173gとの混合物を1時間にわたって加え、次いで110°Cに加熱して溶媒を除いた。得られた生成物は理論上の分子量が約3000、110°Cで1時間測定したときの固形分が32.5%、理論上のアミノ基窒素含量が9.87重量%そして理論上のアミノ基水素等量が約130であった。

実施例6

溶媒が2-ブトキシエタノールであること以外は実施例5をくり返した。未洗浄生成物は固形分が15.31%であった。

実施例7

非ゲル化エポキシ-アミン付加物を次のように調製した。反応容器にテトラエチレンペンタミン（TEPA）1モル（189g）と2-ブトキシエタノール1161gとを入れた。その混合物を窒素雰囲気中で100°Cに加熱した。EPON828エポキシ0.857モル（322.2g）と2-ブトキシエタノール1979gとの混合物を1時間にわたって加えた。その反応混合物を次いで100°Cで総計が約2時間の間維持した。得られた生成物は理論上の分子量が約3600、110°Cで1時間測定したときの固形分が15.0%、アミノ基水素等量の理論上の等量が96.7g、そして理論上のアミノ基窒

素含量が総樹脂固形分ベースで11%であった。

実施例8

溶媒が1-メトキシ-2-プロパノールであること以外は実施例7をくり返した。得られた生成物は真空洗浄により81°Cで溶媒を除いた。得られた生成物は総固形分が30.1%であった。

実施例9

非ゲル化エポキシ-アミン付加物の調製には、まず、TEPA 0.5モル (94.5g) と1-メトキシ-2-プロパノール1571gとが用いられた。この混合物を窒素雰囲気中で100°Cに加熱し、そして純粋のEPON828エポキシ0.429モル (161g) を1時間にわたって加えた。この反応混合物を次いで約2時間100°Cに維持した。得られた生成物は理論上の分子量が約3600、110°Cで1時間測定したときの固形分が14.0%、アミノ基素当りの理論上の等量が96.3、そして総樹脂固形分ベースの理論上のアミノ基素含量が13.7%であった。

実施例10

非ゲル化エポキシ-アミン付加物を水中で次のように調製した。反応容器にTETA73g (0.5モル) と脱イオン水292gを入れた。この混合物を窒素雰囲気中で100°Cに加熱した。そしてRD-2エポキシ85.9g (0.425モル) と脱イオン水343.6gとの混合物を1時間にわたって徐々に加えた。その反応混合物を約100°Cにて総計2時間維持した。得られた生成物は110°Cで1時間測定したときの固形分が19.32%、理論上の分子量が約2250、理論上のアミノ基素含量が17.45重量%そして理論上のアミノ基素等量が約75であった。

実施例11

非ゲル化エポキシ-アミン付加物を次のように調製した。反応容器にビス(アミノプロピル)ピペラジン100g (0.5モル) と2-ブトキシエタノール566.7gとを入れた。その混合物を窒素雰囲気中で100°Cに加熱した。そしてEPON828の141g (0.375モル) と2-ブトキシエタノール799gとの混合物を1時間にわたって加えた。その反応混合物を100°Cで総計2時間維持した。得られた生成物は理論上の分子量が約1928、固形分が16.0%、理論上のアミノ基素含量が11.6重量%、そして理論上のアミノ基素等量が約193であった。

実施例12

非ゲル化エポキシ-アミン付加物を次のように溶媒中で作りそして水中に溶解した。反応フラスコにDETA51.5g (0.5モル) と1-メトキシ-2-プロパノール291.8gとを入れた。その混合物を窒素雰囲気中で100°Cに加熱した。EPON828エポキシ159.8g (0.425モル) と1-メトキシ-2-プロパノール905.5gとの混合物を1時間にわたって加えた。その反応混合物を100°Cにて2時間維持し、次いで酢酸22.5gを加えた。溶媒を次いで、110°Cから120°Cに加熱することにより、得られる生成物から除いた。溶媒を総計500g除去してのち、脱イオン水約1000

gを加え加熱して還流させた。蒸留液総計800gを除去してのち、脱イオン水800gを加えさらに800gの溶媒を蒸留した。得られた生成物は酸価が14.37、固形分が35.5%そして理論上のアミノ基素等量が約184であった。

実施例13

非ゲル化エポキシ-アミン付加物をエポキシ等量対第1アミン等量(各第1アミンを単官能として)の等量比1:1にて次のように調製した。反応容器にTETA58.4g (0.4モル) と1-メトキシ-2-プロパノール1109.6gとを入れた。その混合物を窒素雰囲気中で100°Cに加熱した。そしてEPON828の150.4g (0.4モル) と1-メトキシ-2-プロパノール2857.6gとの混合物を1時間にわたって加えた。その反応混合物を100°Cにて2時間維持した。得られた生成物は固形分が約5重量%であった。溶媒を蒸留液が総計3543g回収されるまで徐々に除いた。得られた生成物は非ゲル状であり、105°Cで4時間測定したところ固形分が55.5%であった。

実施例14

非ゲル化エポキシ-アミン付加物を次のように調製した。反応容器にテトラエチレンペンタミン(TEPA)1モル(189g)と1-メトキシ-2-プロパノール1161gとを入れた。その混合物を窒素雰囲気中で100°Cに加熱した。EPON828エポキシ0.857モル(322.2g)と1-メトキシ-2-プロパノール1979gとの混合物を1時間にわたって加えた。その反応混合物を次いで100°Cにて総計約2時間維持した。得られた生成物は110°Cで1時間測定したときの固形分が25.2%、アミノ基素当り理論上の等量が96.7gそして総樹脂固形分ベースで理論上のアミノ基素含量が13.7%であった。

この付加物を次いでモノエポキシドと反応させ生成物中のアミン等量を次のように低減させた。1-メトキシ-2-プロパノールにて固形分が25.2重量%の付加物の総計500gを窒素スパージ付き反応容器に入れた。内容物を約50°Cに加熱した。そしてグリシドール28.9gを滴下によりゆっくり添加した。その間、生じる発熱を100°C以下に維持した。グリシドールの添加が完了すると、反応混合物を100°Cにて1時間加熱した。得られる生成物は110°Cで1時間測定したときの固形分が31.6%、アミノ基素当り理論上の等量が169.8gそして総樹脂固形分ベースで理論上のアミノ基素含量が11.1%であった。

実施例15

コロナ処理されたポリプロピレンのフィルムおよびコロナ処理されたポリプロピレンの二枚のフィルム(各1ミル厚)(ジョアナ・ウエスタン・ミルズ・カンパニーの支社であるフィリップス・ジョアナからPJX-2135ポリプロピレンフィルムとして入手可能)間に配置された非ゲル化熱可塑性樹脂の積層体への非ゲル化熱可塑性樹脂の塗料が次の成分により生成された。

試料	非ゲル化熱可塑性樹脂エポキシアミン樹脂のタイプ
A	実施例8の樹脂に類似
B	実施例14の樹脂に類似
C	実施例14の樹脂に類似

塗料は水位降下方式によりポリプロピレンフィルムに適用された。積層体は表面をコロナ処理したポリプロピレンフィルム上に樹脂を水位降下によりそして160°Fに20分間加熱して溶媒を除去することにより生成された。非ゲル化熱可塑性樹脂の乾燥フィルム厚は0.5~1.0ミルに変わった。次いで、表面をコロナ処理した第2のポリプロピレンフィルムをその樹脂上に配置しおよびバゼンテナ・ハイドロウリクス・ヒーテッド・プレス、モデルB247C-2H-E-X3-5,にて積層した。この試料を310°Fで5分間平方インチ (psi) 当り100ポンドにて積層した。得られた積層体をこれらシートを手でひきはなすことにより接着性試験を行った(結果は大変良好)。これら被覆フィルムが試験されている間に酸素透過性試験を行った。透過性試験結果を表1に示す。ポリプロピレンの二枚のフィルムでなる積層体を比較のために試験し *

*た。

表 1

試料	タイプ	酸素透過性 (CC-ミル/100インチ ² -日- 圧23°C, 相対湿度0%)
A	1	14.7
B	1	4.3
C	2	2.8
ポリプロピレン積層体	2	116

注) 1: ポリプロピレンフィルム上の塗料として。

2: 積層体として。

実施例15は本発明の非ゲル化熱可塑性樹脂の塗料がポリプロピレンのみのようなガス透過性重合物質のガスバリアー性より優れたガスバリアー性を提供するということを示されている。

本発明はここに詳述されているが、この詳述は発明の範囲を限定するという意図のものではない。

フロントページの続き

(72)発明者 ケン ウェイン ニーダースト
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 15101
アリソン パーク, ルーシー ドライブ
4735

(72)発明者 ジェローム アラン セイナー
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 15217
ビッツバーグ, プレーンフィールド ス
トリート 5415

(56)参考文献 特開 昭62-106919 (J P, A)
特開 昭61-89219 (J P, A)
特開 昭53-24399 (J P, A)
特公 昭49-7360 (J P, B 1)